

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Int. Cl.:

C 01 g, 1/02
B 01 j
C 07 f

Deutsche Kl.:

12 n, 1/02
12 g, 1/01
12 o, 26/03

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1916 360

Aktenzeichen: P 19 16 360.1

Anmeldetag: 29. März 1969

Offenlegungstag: 8. Oktober 1970

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Hydrophobierung von hochdispersen Oxiden

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler,
6000 Frankfurt

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Läufer, Dipl.-Chem. Dr. Siegmar; Roy, Waldemar; 7888 Rheinfelden

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

ORIGINAL INSPECTED

Verfahren zur Hydrophobierung von hochdispersen Oxiden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrophobierung von durch pyrogene Umsetzung gewonnenen hochdispersen Oxiden, Mischoxiden und Oxidgemischen von Metallen und/oder Metalloiden durch Behandlung der Oxidteilchen mit verflüchtigbaren Organosiliciumverbindungen in der Gasphase.

Es ist bekannt, hochdisperse Oxide (aktive Füllstoffe), welche durch Umsetzung von Metallen oder Metalloiden bzw. deren flüchtigen Verbindungen in Dampfform bei höheren Temperaturen in Gegenwart von hydrolysierend und gegebenenfalls auch oxydierend wirkenden Stoffen oder Stoffgemischen hergestellt sind, durch Behandlung mit Halogene enthaltenden anorganischen oder organischen Siliciumverbindungen zu hydrophobieren. Die Herstellung der zu hydrophobierenden Oxidaerogele erfolgt im allgemeinen in der Weise, dass flüchtige Verbindungen von Metallen oder Metalloiden, insbesondere ihre Halogenide, in der Gasphase dem hydrolysierenden Einfluss von Wasserdampf oder diesen erzeugenden Gasgemischen ausgesetzt werden, wobei sich die entstehenden Oxide aus dem Aerosolzustand in Form ihrer Aerogele bilden und anschliessend von den während der Umsetzung entstehenden, leicht kondensierbaren, gasförmigen Reaktionsprodukten bei Temperaturen oberhalb ihres Taupunktes isoliert werden. Hierbei können die wasserdampfbildenden Gasgemische aus brennbaren, insbesondere Wasserstoff enthaltenden oder diesen bildenden und aus unbrennbaren, vorzugsweise sauerstoffhaltigen, Gasen bestehen. Derartige Oxide fallen mit einer Primärteilchengrösse von weniger als 150 m μ an. Von den als Ausgangsstoffe in Betracht kommenden Verbindungen ist die Verwendung der flüchtigen Halogenide, insbesondere der Chloride oder Fluoride, besonders vorteilhaft.

Zur Herstellung von hochdispersen "Mischoxiden" wird gleichzeitig von verschiedenen Metallen bzw. Metalloiden oder deren flüchtigen

Verbindungen ausgegangen und diese entweder als Gasgemisch zusammen der thermischen Zersetzung zugeführt, so dass die Oxide in Form von "Mischoxiden" abgeschieden werden, oder es wird zur Herstellung von "Oxidgemischen" jede flüchtige Reaktionskomponente für sich der pyrolytischen Umsetzung unterzogen, aber gemeinsam vom Aerosolzustand in den Aerogelzustand überführt, d.h. co-koaguliert, so dass die Oxide in Form von "Oxidgemischen" anfallen. Ferner ist es auch möglich, die verschiedenen getrennt erhältlichen Oxide nachträglich zur Herstellung von "Oxidgemischen" mechanisch miteinander zu vereinigen.

Werden für die thermische Zersetzung halogenhaltige Ausgangsstoffe, beispielsweise Siliciumtetrachlorid oder Siliciumtetrafluorid, verwendet, so erhält man Produkte, die infolge ihres hohen Adsorptionsvermögens grössere Mengen Halogenwasserstoff und ferner direkt an das Metall- oder Metalloidatom gebundenes Halogen enthalten. Derartige Oxide reagieren stark sauer. Ihr Gehalt an Halogenwasserstoffsäure kann beispielsweise 0,1 % betragen, so dass sich ein pH-Wert von etwa 1,8 ergibt. Derartige Oxide weisen vorwiegend hydrophile Eigenschaften auf.

Für viele Zwecke ist es jedoch erwünscht, insbes. zur Einarbeitung hochdisperser Füllstoffe in organische Medien, den Füllstoffen organophile bzw. hydrophobe Eigenschaften zu verleihen, wofür insbesondere Organo-Chlorsilane und weitere verschiedenartige Mittel und Verfahren zur Verfügung stehen. So ist es bekannt, pulverförmige Kieselsäure durch Behandlung mit z.B. Alkylchlorsilanen in einer Form zu hydrophobieren, die als "coating" bezeichnet wird. Hierbei setzt sich das Chlorsilan auch mit an der Oberfläche der Kieselsäure adsorbiertem Wasser unter Bildung von Salzsäure um. Die so hydrophobierte Kieselsäure muss anschliessend von der gebildeten Salzsäure befreit werden. Die Hydrophobierung wurde ferner bei pulverförmiger Kieselsäure mit Siliconölen vorgenommen, wobei aber die trockene, pulverförmige Kieselsäure in einer organischen Flüssigkeit suspendiert werden muss.

Man hat auch auf pyrogenem Wege gewonnene Metalloxide, die an ihrer Oberfläche freie OH-Gruppen aufweisen, bereits mit gasförmigen oder leicht verdampfenden Stoffen, wie Alkoholen oder Formaldehyd und Ketenen, die mit diesen Gruppen z.B. unter Verätherung, Veresterung oder Acetatbildung reagieren können, behandelt. Diese Behandlung hat man auch schon nach vorangegangener oder gleichzeitiger Hydrolyse durch Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf vorgenommen. Bei der Veresterung werden gegen Verseifung relativ labile Produkte erhalten, die im allgemeinen nicht den an stabile, hydrophobe Produkte gestellten Anforderungen genügen, so dass solche durch Veresterung modifizierte Produkte auch nicht jene technische Bedeutung erlangen haben wie die tatsächlich stabil hydrophobierten Produkte.

Es ist ferner bekannt, hochdisperse Oxide zwecks Hydrophobierung mit im Dampfzustand befindlichen Silanen zu behandeln, wobei das Hydrophobierungsmittel unmittelbar nach der Bildung der Oxide aus den Halogeniden in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff bei Temperaturen unter 500°C zugegeben wird. Die Hydrophobierung findet hierbei in Anwesenheit des bei der Bildung des Oxides freiwerdenden Halogenwasserstoffs statt, so dass dieser in sehr grossen Konzentrationen vorhanden ist. Die erhaltlichen Produkte weisen deshalb einen pH-Wert auf, der 2,0 nicht überschreitet.

Nach den zuvor genannten, bekannten Verfahren kommt es nicht zu einer chemischen Reaktion mit den OH-Gruppen der Oxid-Oberfläche, sondern nur zu einer Reaktion mit oberflächlich adsorbiertem Wasser, so dass hydrophobierte, feinteilige Oxide in einer stabilen Form nicht erhalten werden. Eine stabile Hydrophobierung kann dagegen nur dann vorliegen, wenn sie durch eine chemische Umsetzung erreicht worden ist. Nur die durch chemische Umsetzung hydrophobierten, hochdispersen Oxide lassen sich nicht mit Wasser aus beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln. Die anderen, chemisch nicht mit den OH-Gruppen umgesetzten Produkte gehen bei diesem Ausschütteln in die wässrige Phase, weil durch den Tetrachlor-

kohlenstoff die lediglich adsorbierten organischen Moleküle von ihren Oberflächen heruntergelöst werden.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, sowohl auf pyrogenem Wege gewonnene als auch gefällte Metall- oder Metalloidoxide durch Umsetzung ihrer an der Oberfläche befindlichen OH-Gruppen in ihren Eigenschaften im Sinne einer Hydrophobierung bleibend zu verändern.

So ist aus der DAS 1 163 784 ein Verfahren bekannt zur Oberflächenbehandlung von hochdispersen, an der Oberfläche freie OH-Gruppen enthaltenden Oxiden von Metallen und/oder Metalloiden in Form der einheitlichen Oxide oder deren mechanischen Mischungen oder Mischoxiden oder Oxidgemischen, welche durch thermische Zersetzung von flüchtigen Verbindungen dieser Metalle bzw. Metalloide in dampfförmigem Zustand in Gegenwart hydrolysierend und/oder oxydierend wirkender Gase oder Dämpfe erhalten worden sind, durch Behandlung mit, zur Umsetzung mit Hydroxylgruppen, geeigneten Stoffen in einem Wirbelbett, indem die Oxide in unverdichtetem, frisch aus der Produktionsanlage anfallendem, Zustand nach vorangegangener möglichst weitgehender Befreiung von Halogen, Halogenwasserstoff und adsorptiv gebundenem Wasser unter Sauerstoffausschluss möglichst homogen mit dem zur Umsetzung mit den Hydroxylgruppen geeigneten Stoff vermischt werden und das Gemisch zusammen mit geringen Wasserdampfmengen und gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas im kontinuierlich ablaufenden Gleichstromverfahren in einem als aufrechtstehenden, rohrförmigen Ofen ausgebildeten Behandlungsraum auf Temperaturen von 200° bis 800° C, vorzugsweise von 400° bis 600° C, erhitzt wird, die festen und gasförmigen Reaktionsprodukte voneinander getrennt und die festen Produkte gegebenenfalls nachentsäuert und getrocknet werden, wobei eine Berührung mit Sauerstoff vor dem Abkühlen auf unter etwa 200° C zu vermeiden ist.

Die Oberflächenbehandlung mit den zur Umsetzung mit OH-Gruppen geeigneten Stoffen muss in Gegenwart von geringen Wasserdampfmengen deshalb vorgenommen werden, weil hierdurch z.B. thermisch abgebaute OH-Gruppen wieder ausgebildet werden. Es empfiehlt sich, auf 100 m² Oberfläche des Oxides etwa 0,5 bis 2,0 m Mol Wasser einzusetzen. Die zur Umsetzung gelangenden Stoffe werden in Abhängigkeit von der Oberfläche und dem Behandlungszweck dosiert. Eine hochdisperse Kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m²/g weist 1 m Mol/g freie OH-Gruppen auf. Demnach sind theoretisch 1 m Mol/g des Stoffes einzusetzen. Bei der praktischen Durchführung empfiehlt es sich jedoch, 1,5 m Mol/g zu verwenden.

Zu den Stoffen, die zur Oberflächenbehandlung nach diesem bekannten Verfahren eingesetzt werden können, gehören alle Verbindungen, die in an sich bekannter Weise mit OH-Gruppen, beispielsweise unter Verätherung, Veresterung oder Acetalbildung, reagieren können. Beispiele hierfür sind Alkohole, Aldehyde, Ketene, Alkylenoxid und dergleichen. Besondere Vorteile werden erreicht, wenn man die Oxide mit den entsprechenden Halogeniden des zu behandelnden Oxids umsetzt. Derartig behandelte Oxide weisen organophile Eigenschaften auf und lassen sich in vorteilhafter Weise in organische Medien, insbesondere Lacke, dispergieren.

Zur Erzielung ausgesprochen hydrophober Eigenschaften verwendet man an sich bekannte Hydrophobierungsmittel, insbesondere Alkyl- oder Aryl- oder gemischte Alkyl-Aryl-Halogensilane, vorzugsweise Dimethyldichlorsilan, oder auch die entsprechenden Ester, deren Verwendung zwar nicht zu optimal stabilen hydrophoben Produkten führt, jedoch mit dem Vorteil verbunden ist, dass bei der entsprechenden Umsetzung kein Halogenwasserstoff entsteht, so dass eine Nachentsäuerung auf jeden Fall unterbleiben kann.

Die nach dem bekannten Verfahren organophilierten bzw. hydrophobierten Füllstoffe finden Verwendung für vielerlei Zwecke, z.B. als "Free-running-Mittel" in pulverförmigen Systemen, als

Füllstoff in besonderen Anstrichsystemen, z.B. Grundanstrichfarben, zum Füllen von Kunststoffen und Elastomeren, z.B. natürlichem und synthetischem Kautschuk.

An Füllstoffe, welche in Silikonkautschuk eingearbeitet werden sollen, werden jedoch für bestimmte Zwecke noch weitere Anforderungen gestellt, wie z.B. Halogenfreiheit und trotz der Hydrophobie eine höhere Verdickungswirkung als die der zuvor genannten hydrophoben Produkte, so dass in derartigen Anwendungsgebieten Füllstoffe, welche durch Behandlung mit Organosiloxanen behandelt sind, bevorzugt werden. Es sind zahlreiche Verfahren bekannt, welche ein "coating" von natürlichen und synthetischen Füllstoffen, z.B. Kieselsäure oder diese enthaltende Stoffe, zum Gegenstand haben. Hiernach werden feinteilige Füllstoffe entweder mit den flüssigen Siloxanen vermischt oder im Wirbelbett mit den feinzerstäubten Siloxanen behandelt, wobei mehr oder weniger festhaftende Überzüge auf der Füllstoffoberfläche erzielt werden.

Um zu optimal haftfesten Belegungen der Füllstoffteilchen mit dem Hydrophobierungsmittel zu gelangen, ist es jedoch erforderlich, dass diese an der Oberfläche der Füllstoffteilchen chemisch gebunden werden. Die hierfür bisher verwendeten Verfahren sind aber apparativ aufwendig oder erfordern einen erheblichen Zeitaufwand für das Durchreagieren der Reaktionskomponenten.

Die wirtschaftliche Durchführung der Reaktion von z.B. pyrogen gewonnenen Kieselsäuren mit Siloxanen, z.B. D_4 = Oktamethylcyclotetrasiloxan, macht nach einigen bekannten Verfahren (vgl. brit. Patentschrift 932 753, U.S. Patentschrift 2 803 617) als entscheidenden Bestandteil die Zugabe von Säuren oder ähnlichen Stoffen als Katalysator für die Reaktion erforderlich.

Nach einem weiteren bekannten Verfahren lässt sich die Reaktion ohne Anwendung von Druck durchführen, wobei chargenweise mit erheblichen Verweilzeiten der zu behandelnden Kieselsäuren gearbeitet werden muss, so dass bei Verweilzeiten von z.B. 3 - 4 Stunden in einer Verfahrensstufe ein Übergang zu einem kontinuierlichen Verfahren in wirtschaftlicher Weise kaum lohnend ist.

Das Ziel vorliegender Erfindung besteht darin, hochdispersen oxidischen Füllstoffen in wirtschaftlich und technisch einfacher Verfahrensweise dauerhafte und optimale hydrophobe und organophile Eigenschaften zu verleihen, welche sie u.a. insbesondere auch für den Einsatz in Silikonkautschuken befähigen.

Die Erfindung ging von der Aufgabenstellung aus, ein Verfahren anzugeben zur Hydrophobierung von durch pyrogene Umsetzung gewonnenen hochdispersen Oxiden, Mischoxiden oder Oxidgemischen von Metallen und/oder Metalloiden durch Behandlung der Oxidteilchen mit verflüchtigenbaren Organosiliciumverbindungen in der Gasphase, welches zu einwandfrei hydrophoben Produkten führt, die völlig frei von Wasser und Halogen bzw. Halogenwasserstoff sind.

Das Kennzeichnende der Erfindung ist darin zu sehen, dass die Oxid-Teilchen im Wirbelbett mit einem trockenen Inert-Gasstrom bei Temperaturen im Bereich von 600°C bis 1000°C , vorzugsweise 900 bis 950°C , unter Normaldruck in wenigen Sekunden bis wenigen Minuten, vorzugsweise während eines Zeitraumes von einer bis 60 Sekunden, absolut getrocknet, d.h. von physikalisch gebundenem und weitestgehend von chemisch gebundenem Wasser befreit, und mit in die Gasphase überführten linearen und/oder cyclischen Organopolysiloxanen und gegebenenfalls Organohalogen-silanen bei Temperaturen im Bereich von 25° bis 350°C beladen, und bei Temperaturen im Bereich von 350° bis 650° mit den Organosiliciumverbindungen, gegebenenfalls unter weiterer Zu-

führung derselben, zur Reaktion gebracht und bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 125° C nachbehandelt werden.

Die absolute Trocknung der Oxidteilchen in der ersten Verfahrensstufe bedingt deren besondere Oberflächenbeschaffenheit, welche nicht nur eine besonders gute adsorptive Bindung der Organosiliciumverbindungen, sondern insbesondere eine optimale Belegung der Oberfläche mit dem Hydrophobierungsmittel infolge chemischer Reaktion mit den aktiven Oberflächenzentren ermöglicht. Dieser Effekt lässt sich besonders deutlich am Modell von pyrogen gewonnener Kieselsäure nachweisen und erläutern:

Die Art der Herstellung von pyrogenem SiO_2 bedingt, dass seine Oberflächenstruktur im wesentlichen durch drei Arten von sogenannten Oberflächenhydroxylen, welche bei jedem SiO_2 -Aerogel gleichzeitig auftreten, gebildet wird. Diese drei Hydroxylarten sind

- a) Silanolgruppen an der Oberfläche, die innerhalb ihres Wirkungsbereiches wegen der räumlichen Entfernung zu anderen Silanolgruppen keine Möglichkeit zur Wechselwirkungsreaktion miteinander haben und deshalb als isolierte oder "freie Silanolgruppen" zu bezeichnen sind;
- b) Silanolgruppen an sich gleicher Art wie unter a) jedoch so nahe benachbart, dass sie in Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken treten können und deshalb als "gebundene (Wasserstoffbrückenbindung) Silanolgruppen" zu bezeichnen sind, und
- c) Hydroxylgruppen von an der Oberfläche des Kieselsäureaerogels adsorbiertem Wasser.

Durch die kurzzeitige Hitzebehandlung der Oxidteilchen in der ersten Stufe werden die Silanolgruppen b) und die Hydroxylgruppen c) abgebaut, so dass lediglich die freien Silanol-

Gruppen a) erhalten bleiben, wodurch die Oxidteilchen besonders hochaktiv werden.

Die hohe Aktivität bezieht sich nicht nur auf Anlagerung bzw. Adsorption reaktiver Stoffe, sondern ebenso sowohl auf chemische Reaktionen an den freien Silanolgruppen, die mit einem solchen Produkt leichter und vollständiger vor sich gehen als mit einem unbehandeltem oder vorher in üblicher Weise getrocknetem Aerogel, als auch auf chemische Reaktionen mit den durch die kurzzeitige Erhitzung des Aerogels in der ersten Stufe in erheblicher Menge entstandenen reaktiven Siloxangruppen, die einerseits ähnlich wie die Silanolgruppen zur Aufspaltung reaktiver Stoffe und daran anschliessender chemischer Reaktion, wie andererseits zur direkten Addition von z.B. polaren XH-Verbindungen, wie Alkoholen, Aminen etc. geeignet sind.

Die durch die absolute Trocknung in der ersten Stufe bewirkte hohe Aktivität des Aerogels, welches in diesem aktivierten Zustand ausserordentlich empfindlich gegenüber reaktionsfähigen Stoffen ist, bedingt zweckmässig die sofortige Behandlung des Aerogels mit dem Hydrophobierungsmittel, so dass alle Phasen des Verfahrens beginnend mit der absoluten Trocknung und der folgenden Hydrophobierung kontinuierlich ineinander übergehend in einer einzigen, senkrecht stehenden, rohrförmigen Anlage durchgeführt werden, wobei am Kopf der Anlage die hochdispersen Oxide aufgegeben werden und am Ende der Anlage das fertige Produkt kontinuierlich abgezogen werden kann. Die Anlage kann aus einem Rohr oder mehreren, gegeneinander auch versetzten Rohren bestehen, wobei teils beheizte, teils unbeheizte Zonen mit mindestens je einer Eingabestelle für das Hydrophobierungsmittel vorgesehen sind.

Als geeignete Hydrophobierungsmittel werden lineare oder cyclische Organopolysiloxane oder Gemische derselben verwendet.

Genannt seien z.B. Hexamethyldisiloxan (M_2), Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3), Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4), Octamethyltrisiloxan (MDM) und Decamethyltetrasiloxan MD_2N , wobei die Möglichkeiten mit den genannten nicht erschöpft sind.

Ferner können in den Hydrophobierungsphasen verschiedene Hydrophobierungsmittel eingesetzt werden, indem anstelle der angeführten Siloxane, z.B. in der Beladungsphase auch andere Verbindungen, z.B. Alkyl- oder Aryl- oder Alkyl-Aryl-monodi- oder trichlor-Silan und in der Reaktionsphase Siloxane eingegeben werden. Es ist aber auch möglich ein Organochlorsilan an mindestens einer Eingabestelle zuzuführen, während gleichzeitig durch mindestens eine andere Eingabestelle Siloxan eingegeben wird. Ebenso können auch geeignete Gemische der genannten oder ähnlicher Verbindungen durch eine, mehrere oder alle Eingabestellen eingedüst oder in der Gasphase zugeführt werden.

Der technische Fortschritt des erfindungsgemässen Verfahrens ist darin zu sehen, dass das Verfahren kontinuierlich durchführbar ist, dass das bei der Reaktion störende absorbierte Wasser bereits vor der Reaktion entfernt wird, dass auch das während der Reaktion von bereits trockenem Oxid mit Polysiloxan möglicherweise noch entstehende Wasser vor der Reaktion entfernt wird, und dass demzufolge am Ende der Reaktion kein Wasser mehr abgetrennt zu werden braucht. Da die Reaktionspartner genau dosiert werden können, ist am Ende des Rohres auch keine Entfernung von überschüssigem Polysiloxan erforderlich. Am Rohrende tritt unmittelbar das fertige Produkt aus.

Anhand einer schematischen Zeichnung wird eine Ausführungsform des Verfahrens in einem Modellversuch mit pyrogener Kieselsäure (SiO_2) und D_4 als Hydrophobierungsmittel näher erläutert:

BAD ORIGINAL

Man erkennt einen Aktivierungssofen 1, in welchen aus einem Zyklon 13 mit einem Abgasstutzen 15 für die Förderluft pyrogenes SiO_2 über eine Zuführung 14, welche in eine Trennkammer 11 mündet, eingebracht wird.

An die Trennkammer 11 ist eine Abgasleitung 12 für den aus dem SiO_2 ausgetriebenen Wasserdampf und das Trägergas angeschlossen, welche entweder über 121 abgeleitet oder über 122 einem Trockner 124 zugeführt werden können, wobei das trockene Trägergas über einen oberen Kreislauf 123 dem Aktivierungssofen 1 bzw. einer anschliessenden Beladungszone 2 wieder zugeleitet werden kann.

Vom Aktivierungssofen 1 gelangt das aktivierte SiO_2 über eine Zuführung 131 in eine Trennkammer 21. In den oberen Teil der Zuführung 131 mündet eine Zuleitung 102 für über einen Rotameter 10 und einen Heizofen 101 geleiteten Stickstoff als Trocknungsgas ein. In den unteren Teil der Zuführung 131 ist eine Zuleitung 16 für über einen Rotameter 161 dosierten Stickstoff zur Strömungsteilung eingelassen. An die Trennkammer 21 ist eine Abgasleitung 22 mit einer Pumpe 221 angeschlossen, welche den Stickstoff (N_2) und gegebenenfalls einen Überschuss von z.B. Siloxan (D_4) aus der anschliessenden Beladungszone 2 im unteren Kreislauf 223 zu einem anschliessenden Reaktionssofen 3 fördert.

Aus der Trennkammer 21 gelangt das SiO_2 in die Beladungszone 2, in deren unteren Teil eine Strahlungsquelle für UV-Licht 23 vorgesehen ist. Unterhalb der UV-Lichtquelle 23 ist eine Zuführung 24 für N_2 angeordnet, welches über einen Rotameter 20 und einen Vorwärmer 201 durch einen Verdampfer 251 für das über eine Zuleitung 25 zugeführte D_4 zusammen mit diesem in die Beladungszone eingeleitet wird. Am Verdampfer 251 ist ein Auffanggefäss 252 für nicht verdampftes D_4 angebracht.

An die Beladungszone 2 ist der Reaktionsofen 3 angeschlossen, welcher durch eine Leitung 331 mit einem Nachbehandlungsofen 4 verbunden ist. In die Leitung 331 mündet eine Zuführung 3o2 für N_2 , welcher über einen Rotameter 3o und einen Vorwärmer 3o1 durch einen weiteren Verdampfer 351 für das über eine Zuführung 35 eingeleitete D_4 in die Leitung 331 eingebracht wird. Der Vorwärmer 351 steht wiederum mit einem Auffanggefäß 352 für unverdampftes D_4 in Verbindung.

An den Reaktionsofen 3 schliesst der Nachbehandlungsofen 4 über die Leitung 331 an, welcher von oben nach unten mit fallender Temperatur im Bereich von $500^\circ/250^\circ$ bis $250^\circ/125^\circ$ beheizbar ist. Nach dem Nachbehandlungsofen 4 wird das hydrophobierte Gut über eine Schleuse 431 ausgetragen. In den Abfüllstutzen des Nachbehandlungsofens 4 mündet noch eine Leitung 4o1 für über einen Rotameter 4o geförderten N_2 ein.

Der Stickstoff für den Aktivierungsofen 1 kann dem Rotameter 1o aus einer Leitung oder aus der Abgasleitung 12 nach Trocknung über den oberen Kreislauf 123 zugeführt werden. Der Stickstoff für die Beladungszone 2 kann ebenfalls aus dem oberen Kreislauf 123 (oder aus einer Leitung) dem Rotameter 2o und der Stickstoff für den Reaktionsofen 3 aus dem unteren Kreislauf 223 (oder aus einer Leitung) dem Rotameter 3o zugeleitet werden, während für den Nachbehandlungsofen 4 dem Rotameter 4o stets Trägergas (N_2) aus dem Kreislauf 123 (oder aus einer Leitung) zugeführt wird.

Der Ablauf des erfindungsgemässen Verfahrens findet in folgender Weise statt:

Ein frisch aus der Produktionsanlage anfallendes unverdichtetes oder auch ein bereits beliebig abgelagertes Oxydaerogel wird von oben in den Aktivierungsofen 1 eingebracht und zunächst

bei Temperaturen zwischen 750 und 950° C in ein absolut trockenes Produkt übergeführt (Aktivierungsstufe (I)). Die darunterliegende Stufe der Anlage ist als Beladungszone 2 unbeheizt. In dieser Beladungszone 2 erfolgt die erste Beladung mit z.B. Organopolysiloxan-(D₄)-Dampf von ca. 300 - 350° (Beladungsstufe (II)). Das nunmehr beladene Oxid tritt in den darunter befindlichen ca. 1 - 2 m langen, auf Temperaturen zwischen 350° und 650° beheizten, Reaktionsofen 3, in den wiederum Organopolysiloxan zugeführt wird. Hier setzt die eigentliche Reaktion ein (Reaktionsstufe (III)). Ein Nachbehandlungs-ofen 4 mit Temperaturen zwischen 125 und 500° C vervollständigt die Reaktion (Nachbehandlungsstufe (IV)), so dass nunmehr an dieser Stelle das fertige hydrophobe Produkt abgesackt oder gebunkert werden kann.

Beispiel:

Pyrogene Kieselsäure (Aerosil®) mit einer spez. Oberfläche von 200 m²/g (gemessen nach der BET-Methode) wurde in der beschriebenen Apparatur mit D₄ (Oktamethyltetrasiloxan) behandelt.

Von der pyrogenen Kieselsäure wurden pneumatisch 500 g/h in die Anlage eingepulst, während in die Beladungsstufe 7 ml/h und in die Reaktionsstufe 70 ml/h an D₄ in Form von mit, 300° heissem, N₂ vermischten D₄-Dampf eingeblasen wurden. In dem aus der Beladungsstufe austretenden Abgas wurden stündlich 35 ml D₄ in einem Kondensor aufgefangen.

Das am Austrag der Anlage erhaltene hydrophobe Produkt hatte einen Kohlenstoffgehalt von 2,6 % entsprechend einem Gehalt von 8 % D₄. Es wurde nicht von Wasser benetzt. Nach 2-stündigem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler war das Produkt noch vollkommen hydrophob.

Sowohl die Dosierung des Oxides - für die Oxid-Dosierung kann mit Vorteil auch Luft, für die Aktivierungsstufe auch trockene Luft, verwendet werden - wie auch der Polysiloxandämpfe erfolgt mit trockenem, z.T. vorgeheiztem Stickstoff. Die einzelnen Zonen bilden anlagentechnisch gesehen eine Einheit. Der Prozess läuft vollkommen kontinuierlich und lässt sich besonders gut führen, wenn in der Beladungszone oder zu Beginn der Reaktionszone UV-Licht eingestrahlt wird.

Durch eine Strömungsteilung unterhalb der Aktivierungszone (I) ist es möglich, D_4 auch im Überschuss im Kreislauf [Beladungszone (II), Reaktionszone (III)] zu fahren. Das bedeutet Dosierungserleichterung und damit bessere Ausnutzung von D_4 .

In der Nachbehandlungszone (IV) wird erreicht, dass das Produkt nur chemisch fest verankertes D_4 enthält. Etwa überschüssiges D_4 - das keinen weiteren Nutzeffekt in der Hydrophobierung erbringt - kann gewinnbringend wieder in den Prozess zurückgeführt werden.

Beladungsstufe (II) und Reaktionsstufe (III) können auch im Gleichstrom gefahren werden, während für Aktivierungsstufe (I) und Nachbehandlungsstufe (IV) das Gegenstromverfahren beibehalten wird.

Es ist auch möglich, die Aktivierung der zu hydrophobierenden Kieselsäure erst in der Reaktionszone (III) bei 550 - 700° vorzunehmen, wobei also Aktivierung und Reaktion in einer einzigen Verfahrenszone durchgeführt werden. Bei dieser Arbeitsweise wird die Ausgangskieselsäure zweckmässig vor dem Eintritt in die gemeinsame Aktivierungs- und Reaktionszone (III) durch UV-Energie aktiviert, wobei die Beladung mit D_4 während des Durchlaufens derselben stattfindet. Die Anwendungsbreite dieser Variante ist naturgemäss sehr abhängig vom jeweiligen Zustand der zu hydrophobierenden Kieselsäure, speziell von ihrem Feuchtigkeitsgehalt.

BAD ORIGINAL

In einer anderen Variante des Verfahrens kann man auch in der geschilderten Apparatur nur Aktivierungs- (I) und Beladungszone (II) benutzen und das mit D_4 beladene SiO_2 unmittelbar auch durch ca. 1 - 2 Std. Autoklavenbehandlung bei Temperaturen von 300 - 400° C in stabile hydrophobe Produkte überführen. Dabei entfällt die beim einschlägigen Autoklavenverfahren noch notwendige Abführung von Wasser und überschüssigem D_4 .

Die als Ausgangsmaterial benutzte Kieselsäure wird in den beiden ersten Ausführungsformen in weniger als 2 Minuten in das Endprodukt (hydrophobe Kieselsäure) umgewandelt, was auch bei kleinsten Apparaturen einen hohen Durchsatz ermöglicht. Demgegenüber werden selbst bei dem wohl noch als am günstigsten zu beurteilenden bisher bekannten Verfahren mindestens 4 Stunden Verweilzeit benötigt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.) Verfahren zur Hydrophobierung von durch pyrogene Umsetzung gewonnenen hochdispersen Oxiden, Mischoxiden oder Oxidgemischen von Metallen und/oder Metalloiden durch Behandlung der Oxidaerogelteilchen mit verflüchtigbaren Organosiliciumverbindungen in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidaerogelteilchen mit einem trockenen Inertgasstrom im Wirbelbett bei Temperaturen im Bereich von 600 bis 1000° C, vorzugsweise 900 bis 950° C, unter Normaldruck während eines Zeitraumes von weniger als 60 Sekunden absolut getrocknet und aktiviert werden und mit in die Gasphase überführten linearen und/oder cyclischen Organopolysiloxanen und gegebenenfalls Organohalogensilanen bei Temperaturen im Bereich von 25 bis 350° C und/oder 350 bis 650° C beladen und bei Temperaturen im Bereich von 350 bis 650° C mit den Organosiliciumverbindungen zur Reaktion gebracht und bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 1250° C nachbehandelt werden.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensablauf in einer in Reaktionszonen aufgeteilten rohrförmigen Anlage oder in mehreren nacheinander geschalteten Anlagen in vier Verfahrensstufen, welche aus der Aktivierungsstufe (I), der Beladungsstufe (II), der Reaktionsstufe (III) und der Nachbehandlungsstufe (IV) bestehen, durchgeführt wird, wobei Beladungsstufe (II) und Reaktionsstufe (III) unter bestimmten Voraussetzungen auch zusammengelegt werden können.
- 3.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Beladungsstufe (II oder (III) Organohalogensilane und in der Reaktionsstufe (III) oder (II) Organopolysiloxane zugeführt werden.

BAD ORIGINAL

- 4.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Beladungsstufe (II) und/oder in der Reaktionsstufe (III) gleichzeitig Organohalogensilane und Organopolysiloxane zugeführt werden.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivierung und Reaktion der Oxidaerogelteilchen unter gleichzeitiger Beladung mit den Organosiliciumverbindungen in einer einzigen Verfahrensstufe in der Reaktionszone (III) bei Temperaturen von 550° bis 700° C vorgenommen wird, wobei die Oxidaerogelteilchen vor dem Eintritt in die Reaktionszone (III) zweckmässig dem Einfluss von UV-Energie ausgesetzt werden.
- 6.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensablauf über alle vier Stufen innerhalb eines Zeitraumes von weniger als zwei Minuten durchgeführt wird.
- 7.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Organopolysiloxane Hexamethyldisiloxan (M_2) oder Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) oder Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4) oder Octamethyltrisiloxan (MDM) oder Decamethyltetrasiloxan (MD_2M) oder solche, aus denen sich die genannten unter den Bedingungen des Verfahrens bilden, verwendet werden.
- 8.) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Organohalogensilane Alkyl- oder Aryl- oder Alkyl-Aryl-mono-, di-, oder tri-chlorsilane verwendet werden.

Frankfurt/Main, den 28.3.69
Go/Te.

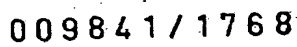
BAD ORIGINAL

009841/1768

18
Leerseite

• 19 •

12 n 1-02 AT: 29.03.1969 OT: 08.10.1970



009841 / 1768

DRAWINGS ATTACHED

1 310 768

- (21) Application No. 14669/70 (22) Filed 26 March 1970 (19)
 (31) Convention Application No. P 19 16 360.1
 (32) Filed 29 March 1969 in
 (33) Germany (DT)
 (44) Complete Specification published 21 March 1973
 (51) International Classification C09C 3/00
 (52) Index at acceptance
 C1A 13 NX2



(54) HYDROPHOBISING HIGHLY DISPERSE OXIDES

(71) We, DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER, a body corporate organised under the laws of Germany, of 9 Weissfrauenstrasse, Frankfurt (Main), Germany, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

This invention relates to a process for hydrophobising highly disperse oxides.

More particularly, the invention relates to a process for hydrophobising highly disperse oxides, mixed oxides and oxide mixtures of metals and/or silicon obtained preferably by pyrogenic reaction by treating the oxide particles with volatilisable organo-silicon compounds in the gas phase.

Highly disperse oxides (active fillers) obtained by reacting metals or silicon or their volatile compounds in the vapour phase at elevated temperatures in the presence of substances or mixtures of substances with a hydrolysing effect and optionally also with an oxidising effect can be hydrophobised by treatment with halogen-containing inorganic or organic silicon compounds. The oxide aerogels to be hydrophobised are usually prepared by exposing volatile compounds of metals or metalloids, their halides in particular, in the gas phase to the hydrolysing effect of steam or steam-generating gas mixtures. The oxides accumulating are formed from the aerosol state in the form of aerogels and are subsequently isolated from the readily condensable gaseous reaction products formed during the reaction at temperatures above their dew point. The steam-generating gas mixtures may consist of combustible gases, especially those which either contain or form hydrogen, and of non-combustible preferably oxygen-containing gases. Oxides such as these are formed with a primary particle size of less than 150 mμ. Of the compounds which may be used as starting materials, it is of particular advantage to

employ the volatile halides, the chlorides or fluorides in particular.

Highly disperse "mixed oxides" are obtained when the volatile compounds of different metals or silicon are subjected to thermal decomposition together in the form of a gas mixture so that the oxides are deposited in the form of "mixed oxides". Alternatively, to prepare "oxide mixtures", each volatile reaction component is individually subjected to the pyrolytic reaction, but converted together with the others from the aerosol state into the aerogel state, i.e. co-coagulated, so that the oxides accumulate in the form of "oxide mixtures". In addition, different oxides obtained separately can be subsequently combined mechanically with one another to produce "mixtures of oxides".

In cases where halogen-containing starting materials, for example silicon tetrachloride or silicon tetrafluoride, are used for thermal decomposition, products are obtained which, by virtue of their high adsorption capacity, contain relatively large quantities of hydrogen halide as well as halogen attached directly to the metal or metalloid atom. Oxides of this kind show a highly acid reaction. They may have a hydrohalic acid content of, for example, 0.1% so that a pH value of around 1.8 is obtained. Oxides such as these show predominantly hydrophilic properties.

However, for a number of purposes, in particular for working highly disperse fillers into organic media, it is desirable to impart organophilic or hydrophobic properties to the fillers. Organochlorosilanes in particular but also other different kinds of agents and techniques are available for this purpose. For example, it is known that powdered silica can be hydrophobised by treatment, for example, with alkyl chlorosilanes in a form known as a coating. In this case, the chlorosilane also reacts with water adsorbed at the surface of the silica to form hydrochloric acid. The silica thus hydrophobised has to be subsequently freed from the hy-

drochloric acid formed. Powdered silicon has also been hydrophobised with silicone oils, in which case the dry powdered silica has to be suspended in an organic liquid.

- 5 Pyrogenically obtained metal oxides with OH groups at their surface have also been treated with gaseous or readily volatilised substances such as alcohols or formaldehyde and ketenes which are able to react
10 with these groups, for example to form ethers, esters or acetates. This treatment has also been carried out after or even during hydrolysis by the action of water or steam. In the case of esterification, products relatively susceptible to hydrolysis
15 are obtained which, in most cases, do not satisfy the requirements imposed on stable hydrophobic products so that products of this kind modified by esterification have not
20 acquired any great technical significance.

- It is also known that highly disperse oxides can be hydrophobised by treatment with silanes in the vapour phase. In this case, the hydrophobant is added immediately after the oxides have been formed
25 from the halides in the presence of steam and oxygen at temperatures below 500°C. Hydrophobising takes place in the presence of the hydrogen halide liberated during the formation of the oxide so that the hydrogen
30 halide is present in very high concentration. Accordingly, the products which are obtained have a pH value which does not exceed 2.0.

- 35 In the processes discussed in the foregoing, the reaction involved is not a chemical reaction with OH groups on the surface of the oxide, but merely a reaction with water adsorbed at the surface so that hydrophobised finely divided oxides are not
40 obtained in a stable form. In fact, hydrophobising can only exist in a stable form in cases where it has been achieved through a chemical reaction. It is only those highly
45 disperse oxides which have been hydrophobised by a chemical reaction that cannot be extracted with water from carbon tetrachloride, for example. Products where no chemical reaction has taken place with OH
50 groups are converted during extraction into the aqueous phase because the adsorbed organic molecules are detached from the surfaces by the carbon tetrachloride.

- There has been no shortage of attempts
55 to modify permanently the properties both of pyrogenically obtained and of precipitated metal or metalloid oxides in the sense of rendering them hydrophobic by reacting OH groups present at the surface.

- 60 For example, DAS 1,163,784 relates to a process for the surface treatment of highly disperse oxides, containing free OH groups at the surface, of metals and/or silicon in the form of the uniform oxides or
65 their mechanical mixtures or mixed oxides

or oxides mixtures which have been obtained by the thermal decomposition of volatile compounds of these metals or silicon in the vapour phase in the presence of hydrolysing and/or oxidising gases or vapours, by treating them with substances suitable for reaction with hydroxyl groups in a fluidised bed. In this process, the oxides, having been freed as far as possible beforehand from halogen, hydrogen halide and water
70 bound by adsorption, are homogeneously mixed in the loose form in which they accumulate after production with the substance suitable for reaction with the hydroxyl groups in the absence of oxygen and the resulting mixture heated together with small quantities of steam and optionally together with an inert gas at temperatures of from 200°C to 800°C and preferably to temperatures of from 400°C to
75 600°C in a continuous-cycle parallel current process carried out in a treatment chamber in the form of a vertically arranged tubular furnace, after which the solid and gaseous reaction products are separated from one another and the solid products optionally deacidified and dried, precautions being taken to prevent contact with oxygen before cooling to temperatures below about 200°C.

Surface treatment with the substances suitable for reaction with OH groups has to be carried out in the presence of small quantities of steam because in this way thermally degraded OH groups are reformed. It is advisable to use from about 0.5 to 2.0 m mols of water per 100 m² of oxide surface. The substances used for the reaction are added in measured quantities in dependence upon both the surface and upon the purpose of treatment. A highly disperse silica with a surface of 200 m²/g contains 1 m mol/g of free OH groups. Accordingly, the substance should theoretically be used in a quantity of 1 m mol/g. For practical purposes, however, it is advisable to use about 1.5 m mol/g.

Substances of the kind which can be used for surface treatment by this process include any compounds which are able to react with OH groups, for example through etherification, esterification or acetate formation. Examples of compounds such as these include alcohols, aldehydes, ketenes, alkylene oxides and the like. Special advantages are obtained by reacting the oxides with the corresponding halides of the oxide to be treated. Oxides treated in this way show organophilic properties and can be dispersed with advantage in organic media, lacquers in particular.

To obtain outstanding hydrophobic properties, it is best to use hydrophobants such as alkyl- or aryl- or mixed alkyl-aryl-halogen silanes, preferably dimethyl di-

chlorosilane, or even a corresponding ester whose use, though not leading to optimally stable hydrophobic products, is attended by the advantage that no hydrogen halide is formed during the corresponding reaction so that there is never any need for subsequent deacidification.

Fillers with organophilic and hydrophobic properties imparted to them are used for a variety of purposes, for example as free-running agents in powder systems, as fillers in special paint systems, for example undercoat, for filling plastics and elastomers, such as, for example, natural and synthetic rubber.

For certain purposes, however, fillers to be incorporated in silicone rubber must satisfy further requirements such as, for example, freedom from halogen and, as well as their hydrophobicity, a more powerful thickening effect than the aforementioned hydrophobic products so that for applications such as these it is preferred to use fillers which have been treated with organosiloxanes. There are numerous processes for coating natural and synthetic fillers, for example silica or substances containing silica. In these processes, finely divided fillers are either mixed with the liquid siloxanes or treated with the finely sprayed siloxanes in a fluidised bed, resulting in the formation of more or less firmly adhering coatings on the surface of the filler.

However, in order permanently to coat the filler particles with the hydrophobant, the coatings have to be permanently anchored to the surface of the filler particles. Unfortunately, the processes hitherto used for this purpose are expensive in terms of apparatus and time-consuming in regard to the time which the reaction components take to react completely.

According to some processes (cf. British Patent Specification No. 932,753; U.S. Patent Specification No. 2,803,617), the addition of acids or similar substances as catalysts for the reaction is the most significant factor in the economical performance of the reaction of, for example, pyrogenically obtained silicas with siloxanes, for example octamethyl cyclotetrasiloxane (D_4).

In another process, the reaction can be carried out in the absence of pressure. This advantage is offset in batch operation by the very long residence times of the silicas to be treated so that with residence times of from 3 to 4 hours, for example, in one process stage it is hardly worthwhile from the economic point of view to change to a continuous process.

An object of the present invention is to impart permanent and optimal hydrophobic and organophilic properties to highly disperse metal or silicon oxides by an economic and technically simple process so

that the oxides can be used as fillers, *inter alia*, in silicon rubbers.

The present invention provides a process for hydrophobising highly disperse oxides, mixed oxides or oxide mixtures of metals and/or silicon preferably pyrogenically obtained, wherein oxide aerogel particles are absolutely dried, i.e. freed from physically bound and, as far as possible, from chemically bound water and activated at a temperature of from 600°C to 1000°C and preferably from 900 to 950°C, at normal pressure and preferably over a period of from a few seconds to a few minutes, more preferably over a period of 60 seconds or less, either in a fluidised bed, with a stream of a dry gas which is inert to the oxide or with a stream of such gas flowing in counter-current to the particles, the oxide particles are reacted with a linear and/or a cyclic organopolysiloxane at a temperature of 350°C to 650°C, the linear and/or cyclic organopolysiloxane being charged in the vapour phase at a temperature of from 25 to 350°C, before and/or during heating of the oxide particles of 350 to 650°C, and the oxide particles are subsequently heat-treated at a temperature of from 125°C to 500°C.

In the case where organopolysiloxane is introduced at 25 to 350°C before heating of the oxide particles to 350 to 650°C further organopolysiloxane can be introduced at 25 to 350°C during the reaction at 350 to 650°C.

The absolute drying of the oxide particles in the first stage of the process is responsible for their unique surface quality which not only enables the organosilicon compounds to be bound particularly effectively through adsorption, it also in particular enables the surface to be optimally coated with the hydrophobant as the result of chemical reaction with the active surface centres. This effect can be shown and illustrated particularly clearly in the case of pyrogenically obtained silica.

The manner in which pyrogenic SiO_2 is produced is responsible for the fact that its surface texture is essentially formed by three types of so-called surface hydroxyl groups which occur simultaneously in any SiO_2 aerogel. These three types of hydroxyl groups are as follows:

(a) Silanol groups at the surface which, within their range of activity, have no scope for interaction on account of their spatial separation from other silanol groups and may, therefore, be referred to as isolated or "free" silanol groups;

(b) silanol groups of basically the same type as in (a) but close enough to one another that through interaction they are able to form hydrogen bridges and may, therefore, be referred to as "bound" (hydrogen bridge bond) silanol groups; and

(c) hydroxyl groups of water adsorbed at the surface of the silica aerogel.

As a result of the brief heat treatment of the oxide particles in the first stage, the silanol groups (b) and hydroxyl groups (c) are degraded so that it is only the silanol groups (a) which remain intact, making the oxide particles particularly highly active.

This high activity relates not only to the accumulation and adsorption of reactive substances, it also applies to chemical reactions on the free silanol groups which proceed more readily and more completely with a product of this kind than with an untreated or conventionally pre-dried aerogel, and to chemical reactions with the reactive siloxane groups which are formed in considerable quantities as a result of heat treatment of the aerogel in the first stage and which like the silanol groups are suitable on the one hand for splitting up reactive substances followed by chemical reaction and, on the other hand, for the direct addition of, for example, polar compounds such as alcohols, amines, etc.

The high activity of the aerogel (which in this highly active form is extremely sensitive to reactive substances), attributable to the absolute drying in the first stage, makes it suitable for immediate treatment with the hydrophobant so that all phases of the process beginning with absolute drying and followed by the hydrophobising stage can be carried out in single vertically arranged tubular installation since they continuously merge with one another, the highly disperse oxides being introduced at the upper end of the tube whilst the end product is continuously run off from its lower end. The installation may consist of a single tube or even of several tubes offset relative to one another, in which case partly heated and partly unheated zones are provided with at least one inlet each for the hydrophobant.

The hydrophobants for use according to the invention are linear or cyclic organopolysiloxanes or mixtures thereof, examples including hexamethyl disiloxane (M_2), hexamethyl cyclotrisiloxane (D_3), octamethyl cyclotetrasiloxane (D_4), octamethyl trisiloxane (MDM) and decamethyl tetrasiloxane (MD_2M), this list being by no means complete. Also included are compounds from which one of the aforementioned siloxanes is formed under the conditions of the process.

Different hydrophobants may be used for the hydrophobising phases by introducing an organo halogen silane such as, for example, alkyl- or aryl- or alkyl-aryl mono-, di- or tri-chlorosilane, before and/or during heating of the oxide to 350 to 650°C. Thus the organo halogen silane may be introduced instead of the afore-

mentioned siloxanes in the charging phase and the siloxanes may be introduced in the reaction phase. It is also possible, however, to introduce an organochlorosilane at at least one inlet whilst siloxane is simultaneously introduced through at least one other inlet in either the charging or the reaction stage. Similarly, suitable mixtures of the aforementioned compounds may also be sprayed in through one, several or all the inlets or introduced in the gas phase during either the charging or the reaction stage.

The technical advances embodied in the process according to the invention are that it can be carried out continuously, that the absorbed water with its adverse effect on the reaction is removed before the beginning of the reaction and no more water has to be separated off on completion of the reaction. Since the reagents can be introduced in accurately measured quantities, there is also no need to remove excess polysiloxane at the end of the reaction tube. The end product discharged at the end of the tube is ready for use.

One embodiment of the process according to the invention is described in detail in the following with reference to the accompanying drawing which shows a diagram of a test run with pyrogenic silica (SiO_2) and D_4 as the hydrophobant:

The drawing shows an activation furnace 1 into which pyrogenic SiO_2 is introduced from a cyclone 13 with an exhaust gas outlet 15 for the carrier air and a feed pipe 14. The cyclone opens into a separation chamber 11.

Connected to the separation chamber 11 there is an exhaust gas pipe 12 for the steam driven out of the SiO_2 and the carrier gas which can either be carried away at 121 or delivered through 122 to a drier 124, in which case the dry carrier gas can be returned through an upper circuit 123 to the activation furnace 1 and a following charging zone 2.

From the activation furnace 1, the activated SiO_2 passes through a feed pipe 131 into a separation chamber 21. A feed pipe 102 for nitrogen as the drying gas opens into the upper part of the feed pipe 131, the nitrogen having passed through a Rotameter flow meter 10 (Rotameter is a Trade Mark) and a heating oven 101. A feed pipe 16 for nitrogen dispensed through a Rotameter 161 is let into the lower part of the feed pipe 131 for distributing flow. Connected to the separation chamber 21 there is an exhaust gas pipe 22 with a pump 221 which delivers the nitrogen and optionally an excess of, for example, siloxane (D_4) from the following charging zone 2 in a lower circuit 223 to a following reaction furnace 3.

From the separation chamber 21, the

SiO₂ moves into the charging zone 2 in the lower part of which a UV light source 23 is provided. Arranged beneath the UV light source 23 there is a feed pipe 24 for nitrogen which is delivered into the charging zone through a Rotameter 20, a preheater 201 and an evaporator 251 for D₄, the D₄ being introduced through a feed pipe 25. A collecting vessel 252 for unevaporated D₄ is arranged on the evaporator 251.

Connected to the charging zone 2 is the reaction furnace 3 which communicates through a pipe 331 with an after-treatment furnace 4. Opening into the pipe 331 is a feed pipe 302 for nitrogen which is introduced into the pipe 331 through a Rotameter 30, a preheater 301 and another evaporator 351 for D₄, the D₄ being introduced through a feed pipe 35. The preheater 351 communicates with a collecting vessel 352 for unevaporated D₄.

The after-treatment furnace 4, which has a downwardly decreasing temperature gradient in a range from 500/250°C to 250°/125°, is connected to the reaction furnace 3 through the pipe 331. On leaving the after-treatment furnace 4, the hydrophobised material is discharged through a gate 431. A pipe 401 for nitrogen delivered through a Rotameter 40 opens into the outlet pipe of the after-treatment furnace 4.

Nitrogen for the activation furnace 1 can be delivered to the Rotameter 10 either from a pipe or from the exhaust gas pipe 12 after drying through the upper circuit 123. The nitrogen for the charging zone 2 can also be delivered to Rotameter 20 from the upper circuit 123 (or from a pipe), and the nitrogen for the reaction furnace 3 can be delivered to the Rotameter 30 from a lower circuit 223 (or from a pipe), whilst carrier gas (nitrogen) for the after-treatment furnace 4 is always delivered to the Rotameter 40 from the circuit 123 (or from a pipe).

The process according to the invention may be carried out as follows:

A loose oxide aerogel accumulating freshly from a manufacturing plane or even an already stored oxide aerogel is delivered downwards into the activation furnace 1 and initially converted into an absolutely dry product at a temperature of from 750 to 950°C (activation stage I). The next stage of the installation below the activation furnace, i.e. the charging zone 2, is unheated. Initial charging with, for example, organopolysiloxane (D₄) vapour at around 300 to 350°C is carried out in this charging zone 2 (charging stage II). The now charged oxide enters the next stage which is an approximately 1 to 2 metres long reaction furnace 3 heated to a temperature of from 350 to 650°C into which more organopolysiloxane is introduced. It is in this zone that

the actual reaction begins (reaction stage III). A heat-treatment furnace 4 with a temperature of from 125 to 500°C completes the reaction (heat-treatment stage IV), so that the hydrophobic end product can either be bagged or discharged into bunkers at this point.

The invention is further illustrated by the following example.

EXAMPLE

Pyrogenic silica (AEROSIL—Aerosil is a Trade Mark) with a specific surface of 300 m²/g (as measured in accordance with the BET method) was treated with D₄ (octamethyl tetrasiloxane) in the apparatus described above.

500 g/h of the pyrogenic silica were delivered pneumatically into the installation where it was first activated at a temperature of 900 to 950°C. 7 ml/hour of a D₄ were blown in to the charging stage and 70 ml/h into the reaction stage in the form of D₄ vapour mixed with nitrogen heated to 300°C. 35 ml/hour of D₄ were collected in a condenser from the exhaust gas issuing from the charging stage. The oxide was reacted with the D₄ at a temperature of 380–650°C and subsequently heat treated in a furnace the temperature of which was 250–500°C at the inlet end and 125–250°C at the outlet end.

The hydrophobic product obtained at the outlet end of the installation had a carbon content of 2.6% corresponding to a D₄ content of 8%. It was not wetted with water. After boiling with water for 2 hours in a reflux condenser, the product was still completely hydrophobic.

Measured introduction both of the oxide and of the polysiloxane vapours is carried out with dry partly pre-heated nitrogen. Alternatively, air may be used with advantage for the measured introduction of oxide and even dry air for the activation stage. The individual zones form a unit in terms of plant technology. The process is completely continuous and can be controlled particularly effectively where ultra-violet light is beamed into the charging zone or at the beginning of the reaction zone.

By the division of flow beneath the activation zone (I), it is also possible to cycle an excess of D₄ through the circuit [charging zone (II), reaction zone (III)]. This greatly facilitates measured feed and hence makes for better utilisation of D₄.

As a result of its treatment in the after-treatment zone (IV), the product only contains chemically anchored D₄. Any excess D₄ which does not make any further useful contribution towards hydrophobising, can be profitably recycled to the process.

The charging stage (II) and the reaction stage (III) can also be operated in parallel

current, whilst the counter-current principle is retained for the activation stage (I) and the after-treatment stage (IV).

It is also possible to activate the silica to be hydrophobised in the reaction zone (III) at a temperature of from 600 to 650°C, in which case, activation and reaction are carried out in a single process zone. In this procedure, the starting silica is best activated by ultra-violet light before entering the common activation and reaction zone (III), the silica being charged with D₄ as it passes through this zone. Naturally, this modification is governed in its application by the condition of the silica to be hydrophobised and in particular by its moisture content.

In another modification of the process, it is also possible to use only an activation zone (I) and a charging zone (II) in the apparatus described and to convert the activated SiO₂ charged with D₄ into stable hydrophobic products directly by treatment in an autoclave for approximately 1 to 2 hours at a temperature of from 300 to 400°C. In this case the latter part of the heat treatment after reaction with the D₄ is complete is the final heat-treatment and there is no need for the removal of water and excess D₄, otherwise necessary in the pertinent autoclave process.

In the first two embodiments the silica used as starting material is converted into the end product (hydrophobic silica) in less than 2 minutes which makes for a high throughput even in the case of extremely small apparatus. By contrast, a residence time of at least 4 hours is required even in the most favourable of known processes.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for hydrophobising highly disperse oxides, mixed oxides or oxide mixtures of metals and/or silicon, wherein oxide aerogel particles are absolutely dried and activated at a temperature of from 600 to 1000°C at normal pressure either in a fluidised bed with a stream of a dry gas which is inert to the oxide or with a stream of such gas flowing in countercurrent to the particles, the oxide particles are reacted with a linear and/or a cyclic organopolysiloxane at a temperature of from 350 to 650°C, the linear and/or cyclic organopolysiloxane being charged in the vapour phase at a temperature of from 25 to 350°C before and/or during heating of the oxide particles to 350 to 650°C; and subsequently the oxide particles are heat-treated at a temperature of from 125°C to 500°C.

2. A process as claimed in claim 1 wherein an organo-halogen silane is charged before and/or during heating of the oxide particles to 350 to 650°C.

3. A process as claimed in claim 1 or

2, wherein organopolysiloxane is introduced at 25 to 350°C before heating of the oxide to 350 to 650°C and further organopolysiloxane at 25 to 350°C is introduced during the reaction at 350 to 650°C.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3 wherein the drying and activation of the oxide aerogel particles is carried out in a fluidised bed.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the drying and activation of the oxide aerogel particles is carried out with a stream of a dry gas which is inert to the oxide flowing in countercurrent to the particles.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the drying and activation of the oxide aerogel is carried out at a temperature of from 900 to 950°C.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the drying and activation takes place over a period of 60 seconds or less.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the oxide aerogel is pyrogenically obtained.

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8 carried out in a tubular apparatus divided up into zones or in successive installations in four process stages, comprising a drying and activation stage, a charging stage, a reaction stage and an after-treatment stage.

10. A process as claimed in claim 9 in which the charging stage and reaction stage are combined.

11. A process as claimed in claim 10, wherein organohalogen silane is delivered to the charging stage and organopolysiloxane to the reaction stage.

12. A process as claimed in claim 9 or 10, wherein organopolysiloxanes are introduced simultaneously with organohalogen silanes into the charging stage or into the reaction stage.

13. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein activation and reaction of the oxide aerogel particles, accompanied by charging with the organosilicon compounds, is carried out in a single reaction zone at a temperature of from 600 to 650°C.

14. A process as claimed in claim 13, wherein the oxide aerogel particles are exposed in the influence of ultraviolet light before entering the reaction zone.

15. A process as claimed in any of claims 1 to 14, wherein the overall process is carried out in less than 2 minutes.

16. A process as claimed in any of claims 1 to 15, wherein the organopolysiloxane is hexamethyl disiloxane, hexamethyl cyclotrisiloxane, octamethyl cyclotetrasiloxane, octamethyl trisiloxane, decamethyl tetrasiloxane or a compound from

which one of the aforementioned siloxanes is formed under the conditions of the process or a mixture of these siloxanes.

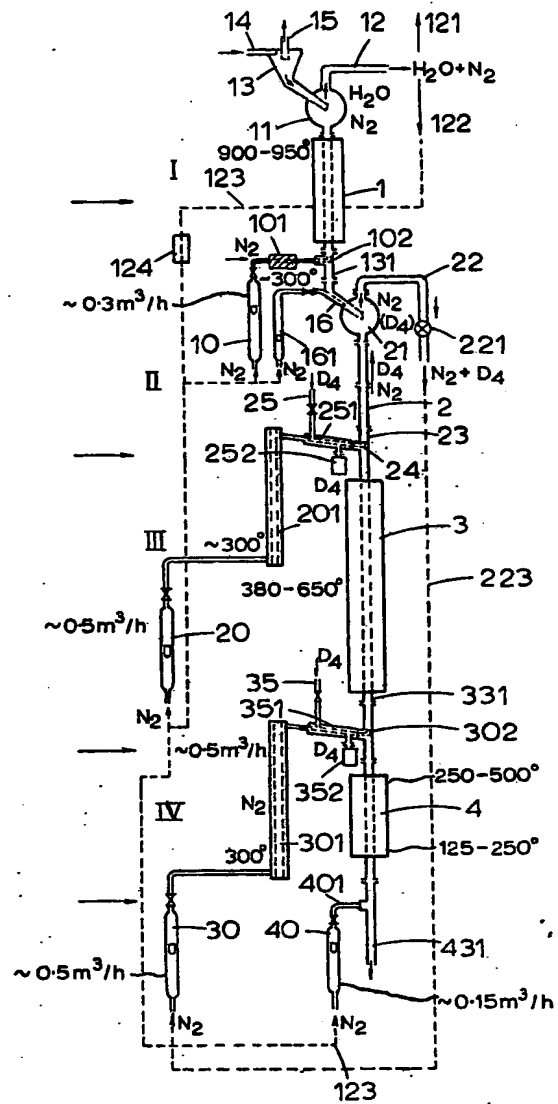
- 5 17. A process as claimed in any of claims 2 to 15, wherein the organohalogen silane when used is an alkyl- or aryl- or alkyl-aryl-mono-, di or tri- chlorosilane.

- 10 18. A process for hydrophobising an oxide aerogel substantially as hereinbefore described with reference to the accompanying drawing and/or the example.

19. Hydrophobised oxide aerogel particles when produced by a process as claimed in any of claims 1 to 18.

ELKINGTON AND FIFE,
Chartered Patent Agents,
High Holborn House,
52/54 High Holborn,
London, WC1V 6SH.
Agents for the Applicants.

Printed for Her Majesty's Stationery Office by Burgess & Son (Abingdon), Ltd.—1973.
Published at The Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY,
from which copies may be obtained.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.